

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>A61K 6/10, C08L 83/04, C08K 5/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/07546</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 17 février 2000 (17.02.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/01885 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 30 juillet 1999 (30.07.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/10023 31 juillet 1998 (31.07.98) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> PUSINERI, Christian [FR/FR]; 33, rue des Fleurs, F-69360 Serezin du Rhône (FR). DEL TORTO, Marco [IT/IT]; Via Varese, 39, I-21058 Solbiate Olona (IT). <b>(74) Mandataire:</b> TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> SILICONE ELASTOMER SYSTEM HAVING BIOCIDIC PROPERTIES USEFUL IN PARTICULAR FOR MAKING IMPRESSIONS IN DENTISTRY		
<b>(54) Titre:</b> SYSTEME ELASTOMERE SILICONE AYANT DES PROPRIETES BIOCIDES UTILISABLE NOTAMMENT POUR LA PRISE D'EMPREINTES DENTAIRES		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention concerns an elastomer system having biocide properties and useful, in particular, for impression, for example, dental impressions. The invention aims at providing an efficient system for destroying microbes, without adversely affecting the crosslinking properties and the mechanical qualities of RTV 2 elastomers. Said system comprises an RTV 2 silicone, preferably SiH/SiVi polyaddition product and a biocide selected among active chlorine precursors, preferably among N-chloramines. The system may include functional additives (silicone fillers, alumina, paraffin, vaseline oil). As for the biocide, it can be provided with an adjuvant using antiseptic quaternary ammonium, even with EDTA-type complexing agents. The invention is useful for impressions in dentistry.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>L'invention concerne un système élastomère ayant des propriétés biosides et utilisable, notamment, pour la prise d'empreintes, par exemple, dentaires. Le but visé est de fournir un système performant quant à la destruction des microbes, sans que cela ne nuise aux propriétés de réticulation et aux qualités mécaniques des élastomères EVF 2. Ainsi, le système revendiqué comprend un silicone EVF 2, de préférence polyaddition SiH/SiVi et un biocide choisi parmi les précurseurs de chlore actif, de préférence parmi les N-chloramines. Le système peut comprendre des additifs fonctionnels (charges siliciques, alumines, paraffine, huile de vaseline). Le biocide peut quant à lui être adjuvanté à l'aide d'ammoniums quaternaires antiseptiques, voire à l'aide de complexants type EDTA. Application: prise d'empreintes dentaires.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

SYSTEME ELASTOMERE SILICONE AYANT DES PROPRIETES BIOCIDES  
UTILISABLE NOTAMMENT POUR LA PRISE D'EMPREINTES  
PAR EXEMPLE DENTAIRES

Le domaine de la présente invention est celui des systèmes organosiliciques  
5 comportant une composition polyorganosiloxane durcissable en un élastomère ainsi qu'au moins un principe actif biocide choisi parmi les dérivés du chlore. Les applications visées par de tels systèmes sont, notamment, la prise d'empreintes et, plus particulièrement encore, la prise d'empreintes dentaires dans le cadre de réalisation de prothèses.

La présente invention concerne donc un système élastomère silicone ayant des  
10 propriétés biocides et utilisable, notamment, pour la prise d'empreintes, par exemple, dentaires.

L'invention a également pour objet un matériau pour la prise d'empreintes notamment dentaires comprenant le susdit système élastomère silicone.

Enfin, l'invention vise l'utilisation du système ou du matériau pour la prise  
15 d'empreintes, par exemple dentaires, de même qu'un procédé de préparation dudit système et/ou dudit matériau.

La notion d'activité biocide renvoie aux domaines de l'hygiène, du confort et des applications médicales et paramédicales. L'utilisation des élastomères silicones est largement répandue dans ces domaines. Ceci est dû en partie au fait que les élastomères  
20 silicones offrent, d'une part une grande diversité de caractéristiques chimiques, mécaniques et physiques, et, d'autre part, un caractère non toxique, non irritant et non allergisant. En outre, les élastomères silicones constituent de piètres substrats de culture pour les micro-organismes, ce qui leur confère des aptitudes remarquables au regard de l'hygiène.

On sait par ailleurs que les silicones du type élastomère vulcanisable à froid se  
25 présentant avantageusement sous forme de deux composants (EVF 2 ou RTV 2) sont particulièrement adaptés à l'art consistant à prendre des empreintes, à reproduire et à créer des formes. Ceci s'explique par le fait que ces silicones sont doués de propriétés de fluidité et de filmogénéité avant réticulation, ce qui rend possible la prise d'une empreinte de  
30 n'importe quel modèle et de n'importe quelle forme. La réticulation subséquente qui entraîne le durcissement de l'élastomère silicone permet de constituer des moules adaptés à partir des empreintes. La bonne tenue thermique des EVF (ou RTV) réticulés permet aux moules réalisés à partir de ces matériaux, de résister aux hautes températures de fusion de certains matériaux de moulage tels que les métaux.

La réalisation de moules en élastomère silicone EVF ou RTV est particulièrement intéressante pour obtenir des petites séries pour lesquelles le coût et la durée de confection du moule ne sont pas prohibitifs, contrairement à ce que l'on observe lorsque le moule est métallique.

5 Il existe un lien entre cette application "moulage" des EVF ou RTV et leurs emplois dans le domaine de la santé, puisque les dentistes, les podologues et les chirurgiens esthéticiens font appel à ces élastomères silicones pour réaliser des moulages de dentiers ou de formes correctrices (intercalaires, prothèses mammaires).

Ainsi, sans que cela ne soit limitatif, les EVF ou RTV sont particulièrement  
10 intéressants dans le domaine des prises d'empreintes notamment dentaires, car ils sont disponibles à l'état non réticulé sous des rhéologies de type fluides à pâteuse. Par ailleurs, ils réticulent en quelques minutes à température ambiante; ils sont non toxiques et satisfont aux réglementations européennes en matière pharmaceutique. Toutefois, les prises d'empreintes restent sujettes à des contaminations en surface, voire dans la masse,  
15 par des micro-organismes pathogènes et deviennent ainsi des vecteurs de propagation et de dissémination de microbes entre le cabinet du dentiste et le laboratoire du prothésiste.

Pour tenter de remédier à cela, on peut procéder classiquement à un traitement de désinfection de l'empreinte par mise en contact de celle-ci avec un antiseptique conventionnel, par exemple par trempage ou par pulvérisation. Ce type de traitement de  
20 désinfection limitée à la surface n'est certes pas dénué totalement d'efficacité dans la tentative recherchée de rupture de la chaîne de contamination, mais cela reste tout à fait insuffisant. En outre, cette étape supplémentaire de désinfection de surface représente une contrainte dont s'affranchirait volontiers les praticiens.

Dans le cadre d'une recherche d'efficacité en matière de décontamination de ces  
25 matériaux de prise d'empreintes dentaires notamment, on connaît également la solution consistant à incorporer dans le matériau lui-même, un antiseptique qui assurera sa fonction première, à la fois dans la masse et en surface. A titre d'illustration de cette proposition technique, on peut citer la demande de brevet européen EP n° 0 361 301 qui décrit l'introduction d'un biocide dans un matériau pour prise d'empreintes dentaires à base  
30 d'alginate. Les alginates sont une alternative peu convaincante aux EVF ou RTV. L'agent biocide concerné se présente sous la forme d'une solution aqueuse de sels d'ammonium quaternaire et de composés à base de guanidine et de ses dérivés. Cette solution remplace l'eau nécessaire à la préparation de la pâte d'alginate.

On connaît également en dehors de l'application spécifique "prise d'empreintes dentaires" mais toujours dans le cadre des élastomères silicones biocides utilisés dans le domaine de l'hygiène et de la santé, la demande de brevet européen EP-A-0 493 186 qui décrit un système organosilicique biocide comprenant :

- 5           - une composition organopolysiloxane bicomposante, réticulante à température ambiante ou à la chaleur, par des réactions notamment de polyaddition ,
- ainsi qu'un système biocide constitué par un sel d'un hydracide ou d'un oxacide minéral ou d'un acide organique dérivé d'un biguanide polymère linéaire : poly(hexaméthylène-biguanide). Cet élastomère silicone à activité biocide est destiné à
- 10 être incorporé dans des éponges pour lutter contre la prolifération bactérienne, tant au cours de la période de stockage que pendant la durée d'utilisation desdites éponges.

Il convient également de citer dans cette revue de l'art antérieur, la demande de brevet français 93 08 114 publiée sous le n° 2 707 660 et qui concerne un système élastomère silicone obtenu par réticulation d'une composition comprenant :

- 15           A - 100 parties en poids d'un silicone  $\alpha,\omega$ -di(hydroxy)-diorganopolysiloxane;
- B - de 2 à 20 parties en poids d'un silane réticulant renfermant un groupe hydrolysable;
- C - de 0 à 150 parties en poids d'une charge minérale ou organique;
- D - 1 à 150 parties en poids pour 100 parties de A + B + C, d'un composé
- 20 minéral ou organique solide, susceptible de libérer du chlore actif au contact de l'eau ou de l'humidité (de préférence hypochlorite de calcium);
- E - éventuellement un catalyseur de réticulation par polycondensation.

Cette composition contient au moins 0,01% de son poids d'eau apportée et éventuellement générée par voie intrinsèque et éventuellement apportée par voie

25 extrinsèque. Dans cette demande de brevet, on préconise l'utilisation d'un tel système comme agent de libération de chlore actif, notamment pour le traitement de l'eau.

Le système silicone élastomère selon cette demande de brevet est strictement limité au silicone de type  $\alpha,\omega$ -di(hydroxy)diorganopolysiloxane réticulable par polycondensation . En outre, le système élastomère silicone divulgué dans cette demande de brevet est décrit

30 comme pouvant être utilisé pour la réalisation de joints ou de films utiles dans les domaines d'hygiène et des applications sanitaires. Une autre application envisagée dans cette référence antérieure est celle du traitement de l'eau. Le système se présente alors sous forme de matrice silicone contenue dans une cartouche qui libère progressivement le principe actif biocide hypochlorite de calcium. Il n'est nullement question, dans cette

demande de brevet, d'application du système à titre de matériau pour la prise d'empreintes notamment dentaires.

Il s'est avéré que les antiseptiques mis en oeuvre dans la masse des matériaux tels que décrits dans l'EP-A-0 361 301, dans l'EP-A-0 493 186 et dans le FR-A-2 707 660 ne

5 satisfont pas au cahier des charges propre aux applications des matériaux élastomères dans le domaine de l'hygiène et de la santé et, plus particulièrement mais non limitativement, dans le cas des matériaux pour prise d'empreintes notamment dentaires.

Le cahier des charges considéré comprend entre autres les spécifications suivantes :

- 10 - le matériau chargé en biocide doit être compatible pour le contact avec la peau et les muqueuses, en particulier buccales : il doit être non toxique, non allergisant et non irritant aux doses d'emploi;
- le matériau doit contenir une teneur suffisante en biocide pour pouvoir développer en surface l'activité antiseptique recherchée quelque soit le mécanisme d'action : activité de contact et/ou libération de faibles quantités de
- 15 produit actif;
- l'agent biocide ne doit pas développer d'activité inhibitrice vis-à-vis des catalyseurs de réticulation, en particulier vis-à-vis des catalyseurs au platine dans le cas du système EVF ou RTV de polyaddition;
- 20 - la présence d'agent biocide dans le matériau ne doit pas interférer et nuire aux performances techniques du matériau élastomère; en particulier, "la réticulabilité", le temps de prise, les propriétés rhéologiques avant réticulation, les propriétés mécaniques après réticulation, la stabilité dimensionnelle et la tenue thermique, ne doivent pas être affectées.

25 Dans un tel contexte technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un système élastomère silicone à propriétés biocides et utilisable notamment pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires, ledit système se devant d'être autant que faire se peut, conforme au cahier des charges susmentionné.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un système élastomère silicone biocide, notamment de type EVF 2 ou RTV 2, qui soit simple à obtenir,

30 économique, performant sur le plan de l'activité antiseptique et possédant d'excellentes propriétés physiques et chimiques d'utilisation.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer un matériau pour la prise d'empreintes dentaires notamment satisfaisant aux spécifications susvisées pour le système.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer l'utilisation d'un système élastomère silicone biocide pour la prise d'empreintes, notamment dentaires.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de préparation du système sus-évoqué qui soit industriel et peu onéreux.

5 Pour atteindre ses objectifs, parmi d'autres, les inventeurs ont eu le mérite de mettre à jour de manière tout à fait surprenante et inattendue et après de longues et laborieuses recherches et expérimentations, une classe judicieusement sélectionnée d'agents biocides promoteurs de chlore actif.

10 D'où il s'ensuit que la présente invention concerne un système élastomère silicone, utilisable notamment par la prise d'empreintes, notamment, dentaires ayant des propriétés biocides et caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement :

(I) au moins une composition polyorganosiloxane (POS) réticulable ou réticulée sous forme d'élastomère, et comportant éventuellement au moins un catalyseur de réticulation,

15 (II) et au moins un agent biocide choisi parmi les précurseurs de chlore actif, de préférence parmi les composés N-chlorés et plus préférentiellement encore parmi les N-chloramines;

à l'exclusion des matériaux à base de silicone, notamment pour empreintes dentaires, comportant un agent antiseptique hydrophobe incorporé dans la masse du silicone et relarguable progressivement jusqu'à la surface de l'empreinte, cet agent antiseptique  
20 étant, en particulier, constitué par de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique, du chlorure de benzalkonium et du tosylchloramide sodique ou l'un de ses analogues;  
et avec la condition selon laquelle dans le cas où la composition (I) comprend des POS  $\alpha,\omega$ -di(hydroxy) réticulables par polycondensation, alors la concentration  $C_{II}$  en agent  
25 biocide, exprimée en % poids par rapport à la masse totale (I + II) est :

$$C_{II} < 1$$

$$\text{de préférence} \quad C_{II} \leq 0,8$$

$$\text{et plus préférentiellement encore} \quad 0,001 \leq C_{II} \leq 0,5.$$

Sont considérés comme "biocides" au sens de l'invention, les agents doués de  
30 propriétés destructrices vis-à-vis de micro-organismes vivants de n'importe quel type : bactéries, virus, champignons, levures, sous forme végétative (spores) ou non.

Outre la sélection avantageuse de l'agent biocide parmi les précurseurs de chlore actif, l'invention repose également sur le choix qualitatif et quantitatif des élastomères silicones compatibles. La combinaison synergique de la composition POS I et

de l'agent biocide II conduit à un système ou à un matériau élastomère silicone pourvu des avantages suivants :

- antiseptique de manière stable dans le temps,
- doté de toutes les propriétés intéressantes des élastomères non-réticulés (fluidité, filmogénicité) et des élastomères réticulés (dureté, stabilité dimensionnelle, tenue thermique);
- faible prix de revient, en particulier pour réaliser des moules industriels.

Selon une caractéristique de l'invention, la composition POS (I) comporte des POS réticulables par polyaddition et par ailleurs la concentration  $C_{II}$  en agent biocide, exprimée en % en poids par rapport à la masse totale (I + II), est :

$$C_{II} \leq 1$$

de préférence  $C_{II} \leq 0,8$

et plus préférentiellement encore  $0,001 \leq C_{II} \leq 0,5$ .

Il est particulièrement intéressant de noter qu'à ces faibles concentrations l'agent biocide sélectionné selon l'invention est parfaitement performant quant à l'activité antiseptique, sans pour autant nuire à la réactivité des EVF ou RTV de polyaddition formant l'élastomère silicone.

Il ressort de ce qui précède que la composition POS (I) est, de préférence, une composition de silicone polyaddition durcissable en un élastomère par des réactions d'hydrosilylation, caractérisée en ce qu'elle comporte :

(I<sub>a</sub>) - au moins une huile diorganopolysiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényle, de préférence vinyle, liés au silicium;

(I<sub>b</sub>) - au moins une huile diorganopolysiloxane présentant par molécule au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,

(I<sub>c</sub>) - une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur qui est en général un composé d'un métal du groupe du platine.

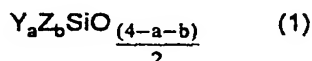
Les quantités de (I<sub>a</sub>) et (I<sub>b</sub>) sont généralement choisies de manière que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (I<sub>b</sub>) sur les radicaux vinyle liés au silicium dans (I<sub>a</sub>), soit compris généralement entre 0,4 et 10, de préférence entre 0,6 et 5. Ce rapport peut être toutefois compris entre 2 et 5, si on souhaite faire des mousses d'élastomères.

Les groupes alcényles dans (I<sub>a</sub>) et les atomes d'hydrogène dans (I<sub>b</sub>) sont généralement liés à des atomes de silicium différents.

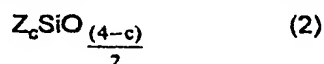


Ces compositions réticulent par réaction d'addition (dénommées également réaction d'hydrosilylation), catalysée par un composé d'un métal d'un groupe du platine, d'un groupe alcényle de l'organopolysiloxane ( $I_a$ ) sur une fonction hydru de l'organopolysiloxane ( $I_b$ ).

- 5 L'organopolysiloxane alcényle ( $I_a$ ) peut être un organopolysiloxane présentant des motifs siloxyle de formule :

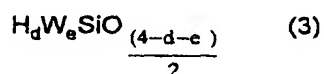


- dans laquelle Y est un groupe vinyle, Z est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, Z est généralement choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et les groupes aryle tels que xyle, tolyle, et phényle, a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant des motifs de formule moyenne :

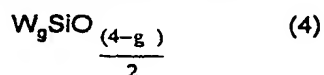


- 15 dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

L'organopolysiloxane  $I_b$  peut être un organohydrogénopolysiloxane comportant des motifs siloxyle de formule :



- 20 dans laquelle W est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et répondant à la même définition que Z, d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



- 25 dans laquelle W a la même signification que ci-dessus, g a une valeur comprise entre 0 et 3.

Toutes les valeurs limites de a, b, c, d, et g sont incluses.

L'organopolysiloxane ( $I_a$ ) peut être uniquement formé de motifs de formule (1) ou peut contenir en outre des motifs de formule (2).

- 30 L'organopolysiloxane (A) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est 2 ou plus et est généralement

inférieur à 5 000. Par ailleurs, si l'organopolysiloxane ( $I_a$ ) est linéaire, il présente une viscosité à 25°C inférieure à 500 000 mPa.s.

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60% molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

5 Les organopolysiloxanes ( $I_a$ ) et ( $I_b$ ) sont bien connus et sont, par exemple décrits dans les brevets US-A-3 220 972, US-A-3 284 406, US-A -3 436 366, US-A-3 697 473 et US-A-4 340 709.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (1) sont le motif vinyl diméthylsiloxyle, le motif vinylphénylméthylsiloxyle, le motif vinylsiloxyle et le  
10 motif vinylméthylsiloxyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (2) sont les motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

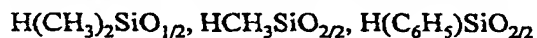
Des exemples d'organopolysiloxane ( $I_a$ ) sont les diméthylpolysiloxanes à  
15 extrémités diméthylvinylsiloxyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsiloxyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsiloxyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

L'organopolysiloxane ( $I_b$ ) peut être uniquement formé de motifs de formule (3) ou comporte en plus des motifs de formule (4).

20 L'organopolysiloxane ( $I_b$ ) peut présenter une structure linéaire ou ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est 2 compris entre et 5 000.

Le groupe W a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples motifs de formule (3) sont :



25 Les exemples de motifs de formule (4) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

Des exemples d'organopolysiloxane ( $I_b$ ) sont les diméthylpolysiloxanes à  
extrémités hydrogénodiméthylsilyle, les copolymères diméthylhydrogénopolysiloxanes à  
extrémités triméthylsiloxyle, les copolymères diméthylhydrogénométhylpoly-siloxanes à  
30 extrémités hydrogénodiméthylsiloxyle, les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsiloxyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

L'organopolysiloxane ( $I_a$ ) et/ou l'organopolysiloxane ( $I_b$ ) peut être dilué dans un solvant organique non toxique compatible avec les silicones.

Les organopolysiloxanes ( $I_a$ ) et ( $I_b$ ) en réseau sont dénommés couramment résines silicones.

Les bases de compositions silicones polyaddition peuvent ne comporter que des organopolysiloxanes (1) et (2) linéaires comme par exemple ceux décrits dans les brevets américains précités : US-A-3 220 972, US-A-3 697 473 et US-A-4 340 709, ou  
5 comporter à la fois des organopolysiloxanes ( $I_a$ ) et ( $I_b$ ) ramifiés ou en réseau comme par exemple ceux décrits dans les brevets américains précités : US-A-3 284 406 et US-A-3 436 366.

La composition de polyaddition peut comprendre en outre de 5 à 40 parties en poids d'huile(s) polydiméthylsiloxane(s) bloquée(s) à chacune des extrémités de chaînes par un motif  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ , de viscosité à 25°C comprise entre 10 et 5 000 mPa.s pour 100 parties des organopolysiloxanes ( $I_a$ ) et ( $I_b$ ).

Les catalyseurs ( $I_c$ ) sont également bien connus. On utilise de préférence les composés du platine et du rhodium. On peut utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets américains US-A-3 195 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A- 57 459, EP-A- 188 978 et EP-A- 190 530, les complexes du platine et d'organopolysiloxane vinyliques décrits dans les brevets américains US-A- 3 419 593, US-A-3 715 334, USA-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. On peut également mettre en oeuvre les complexes du rhodium décrits dans les brevets  
20 britanniques : GB-A- 1 421 136 et GB-A-1 419 769.

Les catalyseurs au platine sont préférés. Dans ce cas la quantité pondérale de catalyseur ( $I_c$ ) calculée en poids de platine-métal est généralement comprise entre 2 et 600 ppm, en général entre 5 et 200 ppm basés sur le poids total des organosiloxanes ( $I_a$ ) et ( $I_b$ ).

Les compositions polyaddition préférées dans le cadre de la présente invention  
25 sont celles qui comportent :

( $I_a$ ) : au moins une huile diorganopolysiloxane bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif vinyldiorganosiloxyle dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, au moins 60% molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle, de viscosité 100 à 500 000, de  
30 préférence de 1 000 à 200 000 mPa.s à 25°C;

( $I_b$ ) : au moins un organohydrogénopolysiloxane choisi parmi les homopolymères et copolymères liquides linéaires ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et

60% au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, le produit ( $I_b$ ) étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrure sur les groupes vinyle sit compris entre 1,1 et 4:

( $I_c$ ) : une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine.

5 De façon encore plus préférée, jusqu'à 50% en poids du polymère  $I_a$  est remplacé par un copolymère en réseau comportant les motifs triméthylsiloxyle, méthylvinylsiloxyle et  $SiO_{4/2}$  dans lequel de 2,5 à 10% molaire des atomes de silicium comportent un groupe vinyle et dans lequel le rapport molaire des groupes triméthylsiloxyle au groupe  $SiO_{4/2}$  est compris entre 0,5 et 1.

10 Selon une variante et à la condition que  $C_{11}$  soit inférieure à 1% en poids, la composition POS (I) est une composition diorganopolysiloxane durcissable en un élastomère de silicone par des réactions de polycondensation comportant :

( $I_a$ ) : au moins une huile diorganopolysiloxane portant à chaque extrémité de la chaîne au moins deux groupes condensables ou hydrolysables, ou un seul groupe  
15 hydroxy,

( $I_b$ ) : un silane comportant au moins trois groupes condensables ou hydrolysables, et/ou un produit provenant de l'hydrolyse partielle de ce silane, quand (A) est une huile à extrémités hydroxy,

( $I_c$ ) : un catalyseur de polycondensation.

20 Les huiles diorganopolysiloxanes ( $I_a$ ) utilisables dans les compositions selon l'invention sont plus particulièrement celles répondant à la formule (1') :



dans laquelle :

• R représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou  
25 différents et Y représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents, ou des groupes hydroxy,

• n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec  $n = 1$ , quand Y est un hydroxy, et x est un nombre entier supérieur à 1, de préférence supérieur à 10.

La viscosité des huiles de formule (1') est comprise entre 50 et  $10^6$  mPa.s à  
30 25°C. Comme exemples de radicaux R, on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les radicaux vinyle, les radicaux phényle.

Comme exemples de radicaux R substitués, on peut citer les radicaux trifluoro-3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

Dans les produits de formule (1') généralement utilisés industriellement, au moins 60% en nombre des radicaux R utilisés sont des radicaux méthyle, les autres radicaux étant généralement des radicaux phényle et/ou vinyle.

Comme exemples de groupes Y hydrolysables, on peut citer les groupes amino, acylamino, cétiminoxy, iminoxy, énoxy, alcoxy, alcoxy-alkylène-oxy, acyloxy et phosphato et, par exemple, parmi ceux-ci :

- pour les groupes Y amino : groupes n-butylamino, sec-t-butylamino et cyclohexylamino
- pour les groupes acylamino N substitué : le groupe benzoyl-amino,
- pour les groupes aminoxy : les groupes diméthylaminoxy, diéthylaminoxy, dioctylaminoxy et diphénylaminoxy,
- pour les groupes iminoxy et citiminoxy : ceux dérivés de l'acétophénone-oxime, l'acétone-oxime, la benzophénone-oxime, la méthyléthyl cétoxime, la diisopropylcétoxime et la chlorocyclohexanone-oxime,
- pour les groupes Y alcoxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes méthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, hexyloxy et octyloxy,
- pour les groupes Y alcoxy-alkylène-oxy : le groupe méthoxy-éthylène-oxy.
- pour les groupes Y acyloxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes formyloxy, acétoxy, propionyloxy et éthyl-2 hexanoyloxy,
- pour les groupes Y phosphato : ceux dérivant des groupes phosphate de diméthyle, phosphate de diéthyle et phosphate de dibutyle.

Comme groupes Y condensables, on peut citer les atomes d'hydrogène et les atomes d'halogène, de préférence le chlore.

Quand dans la formule (1') ci-dessus les groupes Y sont des groupes hydroxy, n est alors égal à 1, il est nécessaire, pour préparer des élastomères polyorganosiloxanes à partir des polymères de formule (1') ci-dessus, d'utiliser, en plus des catalyseurs de condensation, des agents réticulants ( $I_b$ ) qui sont des silanes de formule générale :



dans laquelle :

R a les significations données plus haut à la formule (1') et Y' représente des groupes hydrolysables ou condensables, identiques ou différents, a est égal à 3 ou 4.

Les exemples donnés pour les groupes Y sont applicables aux groupes Y'.

Il est souhaitable d'utiliser des silanes de formule (2') dans le même cas où  
 5 l'huile (A) Y n'est pas un groupe hydroxy. On préfère alors utiliser des groupes Y de l'huile (I<sub>a</sub>) identiques aux Y' du silane (I<sub>b</sub>).

Les diorganopolysiloxanes  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés de formule (1') sont généralement des huiles dont la viscosité varie de 500 mPa.s à 25°C à 500 000 mPa.s à 25°C, de préférence 800 à 400 000 mPa.s à 25°C, se sont des polymères linéaires  
 10 constitués essentiellement de motifs diorganosiloxyles de formule (R<sub>2</sub>SiO).

Toutefois, la présence d'autres motifs, généralement à des impuretés, tels que RSiO<sub>3/2</sub> ; RSiO<sub>1/2</sub> et SiO<sub>4/2</sub> n'est pas exclue dans la proportion notamment d'au plus 1% par rapport au nombre de motifs diorganosiloxyles.

Les radicaux organiques, liés aux atomes de silicium des huiles de base,  
 15 représentés par le symbole R, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, le radical vinyle, le radical phényle, le radical trifluoro-3,3,3 propyle et le radical betacyanoéthyle.

De préférence, au moins 60% de l'ensemble des radicaux R sont des radicaux méthyle, au plus 1% sont de radicaux vinyle.

20 A titre illustratif de motifs représentés par la formule R<sub>2</sub>SiO peuvent être cités ceux de formules :

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO ; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO ; CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO ; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO ; NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO ; NC-CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO ;

Ces huiles de base sont, dans leur grande majorité, commercialisées par les  
 25 fabricants de silicones. D'autre part, leurs techniques de fabrication sont bien connues : on les trouve décrites par exemple dans les brevets français FR-A-1 134 005, FR-A-1 198 749, FR-A- 1 226 745.

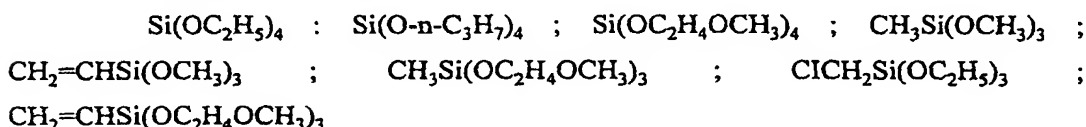
Comme exemples de silanes monomères (I<sub>b</sub>) de formule (2') on peut citer plus particulièrement les polyacyloxysilanes, les polyalcoxysilanes, les polycétiminoxysilanes  
 30 et les polyiminoxysilanes et en particulier les silanes suivants :

CH<sub>3</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ;  
 (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ;  
 NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; CH<sub>2</sub>ISi(OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ;



Les silanes ( $I_b$ ) ci-dessus associés à des polydiorganosiloxane alpha-oméga dihydroxylés de formule (1') peuvent être utilisés en compositions monocomposantes stables à l'abri de l'air.

Comme exemples de silane monomère de formule (2') qui, associés à des polydiorganosiloxanes alpha-oméga dihydroxylés de formule (1'), peuvent être utilisés avantageusement en compositions bi-composantes, on peut citer les polyalcoxysilanes et en particulier ceux de formules :



A tout ou partie des silanes monomères ci-dessus décrits on peut substituer des polyalcoxysiloxanes dont chaque molécule compte au moins deux, de préférence trois atomes Y', les autres valences du silicium sont satisfaites par des liaisons siloxaniques SiO et SiR.

Comme exemples d'agents réticulants polymères, on peut citer le polysilicate d'éthyle.

On utilise généralement de 0,1 à 20 parties en poids d'agent réticulant de formule (2') pour 100 parties en poids de polymère de formule (1').

Les compositions polyorganosiloxanes durcissables en élastomère du type décrit ci-dessus comportent de 0,001 à 10 parties en poids, de préférence de 0,005 à 3 parties en poids de catalyseur de condensation ( $I_c$ ) pour 100 parties en poids de polysiloxane de formule (1).

La teneur en catalyseur de condensation des compositions mono-composantes est généralement beaucoup plus faible que celle utilisée dans les compositions bi-composantes et est généralement comprise entre 0,001 et 0,05 parties en poids pour 100 parties en poids de polysiloxane de formule (2').

Les agents réticulants ( $I_b$ ) de formule (2') qu'ils soient utilisables pour la préparation des compositions monocomposantes ou bicomposantes, sont des produits accessibles sur le marché des silicones; de plus leur emploi dans les compositions durcissant dès la température ambiante est connu; il figure notamment dans les brevets

français FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, FR-A-1 248 826, FR-A-1 314 649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799 et FR-A-2 067 636.

Suivant une disposition avantageuse de l'invention la composition POS (I), qu'elle soit de type polyaddition ou de type polycondensation, comprend en outre un ou  
5 plusieurs additifs fonctionnels ( $I_d$ ) choisis dans le groupe comprenant :

- les inhibiteurs de la réaction de réticulation par polyaddition, de préférence les inhibiteurs du catalyseur au platine;
- les charges renforçantes et/ou semi-renforçantes et/ou de bourrage,
- les agents plastifiants,
- 10 - et leurs mélanges.

Les inhibiteurs sont des composés bien connus. On peut en particulier utiliser les amines organiques, les silazanes, les oximes organiques, des diesters de diacide carboxylique, les alcools acétyléniques, les cétones acétyléniques, les vinylméthylcyclopolysiloxanes (voir par exemple US-A-3 445 420 et US-A-3 989 667).

15 L'inhibiteur est utilisé à raison de 0,005 à 5 parties en poids, de préférence de 0,01 à 3 parties en poids à 100 parties du constituant ( $I_d$ ).

Les charges renforçantes ou semi-renforçantes ou de bourrage sont, de préférence, choisies parmi les charges siliceuses.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies, de préférence, parmi les  
20 silices de combustion et les silices de précipitation. Elles ont une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 70 m<sup>2</sup>/g, une dimension moyenne des particules primaires inférieures à 0,1 µm (micromètre) et une densité apparent inférieure à 200 g/litre.

Ces silices peuvent être incorporées telles quelles ou après avoir été traitées  
25 par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, des chorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le  
30 diméthylvinylchlorosilane, des alcoxsilanes tels que le diméthylméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane.

Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20% de préférence 18% environ.



Les charges semi-renforçantes ou de bourrage ont un diamètre particulière supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$  et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les argiles calcinées, les terres de diatomées et les silicates d'aluminium et/ou de sodium.

Les charges semi-renforçantes ou de bourrage peuvent également être constituées par des charges à base d'alumine et d'oxyde de titane.

Sur le plan pondéral, les charges peuvent représenter de 5 à 100 parties en poids, de préférence de 5 à 50 parties en poids pour 100 parties de la somme des POS  $I_a$  ou  $(I_a) + I_b$  ou  $(I_b)$

Les agents plastifiants susceptibles de constituer des additifs additionnels ( $I_d$ ) peuvent être par exemple l'huile de vaseline et/ou une paraffine.

Les compositions POS (I) plus spécialement envisagées dans le cadre de l'invention sont des compositions à deux composantes ou à deux emballages, également dénommées compositions bi-composantes A-B. Ce sont des précurseurs des élastomères réticulés à température ambiante ou à la chaleur pour accélérer la réaction. Cette réticulation est obtenue par mélange de composants A et B, isolément non durcissables.

Dans le cas des compositions préférées POS (I) de polyaddition, il est souhaitable qu'elles comprennent un inhibiteur de réticulation dès lors qu'elles sont sous forme de compositions bi-composantes en deux emballages. En effet, l'inhibition apporte une temporisation qui permet d'obtenir une bonne homogénéisation du mélange constituant le système EVF 2 ou RTV 2/biocide selon l'invention.

Pour obtenir une bonne homogénéisation de répartition de la matière active, il est en effet souhaitable que la matrice silicone présente une certaine viscosité de l'ordre de 5 000 à 30 000 mPa.s à 25°C.

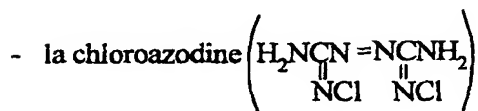
Une telle viscosité peut être obtenue par une préréticulation, celle-ci étant bloquée à la viscosité désirée par addition d'un inhibiteur. On dispose ainsi de suffisamment de temps pour bien homogénéiser la matière active au sein de la matrice silicone.

La réticulation est alors achevée par chauffage de la matrice à une température telle que l'inhibiteur n'a plus d'effet sur l'action catalytique du platine.

En ce qui concerne l'agent biocide (II) mis en oeuvre dans le système selon l'invention, il est à noter qu'il est, de préférence, choisi dans le groupe de précurseur de chlore actif à base de composés n-chlorés comprenant :

- la chloramine B (sodium-N-chlorobenzène sulfonamide),

- la dichloroamine T (N,N-dichloro-p-toluène sulfonamide),
- la N-trichlorométhylmercapto-4-cyclohexène-1,2-dicarboxylamide),
- l'halazone (acide benzoïque p-n-dichlorosulfonamide)
- la N-chlorosuccinide
- la trichloromélatamine



- les dérivés N-chloro des acides cyanuriques, de préférence l'acide trichloroisocyanurique et/ou le sodium dichloroisocyanurique dihydrate,
- les N-chlorohydantoïnes, de préférence la 1-bromo-3-chloro-5,5'-diméthylhdantoïne, ou la 1,3-dichloro-5,5'idiméthylhydantoïne,
- et leurs mélanges.

Ce groupe d'antiseptiques correspond sensiblement à la famille des N-chloramines qui comprend les dérivés des amines dans lesquelles une ou deux des valences de l'azote trivalent sont substituées par du chlore. En présence d'eau, les N-chloramines produisent de l'acide hypochloreux HClO ou des sels de cet acide tels que NaClO. HClO et NaClO sont des dérivés chlorés actifs, doués d'une grande capacité bactéricide, que l'on exploite dans le cadre du système selon l'invention.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention le système qu'elle concerne est obtenu par mélange de la composition POS (I) avec l'agent biocide sous forme de suspension ou de solution de préférence alcoolique.

Avantageusement, l'agent biocide (II) est associé à au moins un auxiliaire antiseptique (III) différent des antiseptiques fonctionnant par libération de chlore et de préférence choisi dans le groupe des formulations tensioactives comportant un ou plusieurs ammoniums quaternaires et éventuellement au moins un activateur séquestrant, de préférence sélectionné parmi les complexants d'ions métalliques.

Selon un autre mode de définition de l'agent biocide (II), il peut être précisé que celui-ci est avantageusement exempt d'activité inhibitrice sur la réticulation de la composition POS (I).

En pratique, le système selon l'invention peut être, par exemple, tel que :

- la composition POS (I) comprend :

- 5                   - (I<sub>a</sub>) : au moins une huile diorganopolysiloxane bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif vinyl-diorganosiloxy dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, au moins 60% molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle, de viscosité 100 à 500 000, de préférence de 1 000 à 200 000 mPa.s à 25°C;
- 10                   - (I<sub>b</sub>) : au moins un organohydrogénopolysiloxane choisi parmi les homopolymères et copolymères liquides linéaires ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et 60% au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, le produit (I<sub>b</sub>) étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrures sur les groupes vinyle soit compris entre 1,1 et 4:
- 15                   - (I<sub>c</sub>) : une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine.
- (I<sub>d</sub>) : un ou plusieurs additifs fonctionnels choisis de préférence dans le groupe comprenant les silices, les alumines, les silicates, les disiloxanes vinyliques, les huiles de vaseline, les paraffines et leurs mélanges.
- 20                   • l'agent biocide (II) comporte une chloramine de préférence la tosylchloramide sodique ou l'un de ses analogues chlorés,
- l'agent biocide (II) est éventuellement associé à un auxiliaire antiseptique (III), de préférence le chlorure de benzalkonium, avantageusement complété par un activateur-séquestrant, de préférence de l'EDTA.
- 25                   Selon un autre de ses aspects, l'invention vise également un matériau pour la prise d'empreintes, notamment dentaires, comprenant un système tel que défini ci-dessus.
- Avantageusement, ce matériau comporte en outre des adjuvants sélectionnés parmi les édulcorants, de préférence les édulcorants de synthèse, et/ou parmi les arômes, et/ou parmi les colorants et/ou parmi les anti-inflammatoires, et/ou parmi les produits
- 30                   isotaniques, de préférence les saccharides, plus préférentiellement encore les saccharides hydrogénés, le sorbitol étant tout spécialement retenu, et leurs mélanges.
- A titre d'exemple d'édulcorants de synthèse, on peut citer les produits commercialisés sous les marques ASPARTAM<sup>®</sup>, ACESULFAM<sup>®</sup>....

L'arôme de menthe fait partie des arômes susceptibles d'être mis en oeuvre.

Comme exemple d'adjuvant anti-inflammatoire, on peut citer l'allantoïne ou l'un de ses analogues.

Le chlorure de benzalkonium ou l'un de ses analogues est un ammonium quaternaire

5 tensioactif et antiseptique, disponible dans le commerce.

L'agent biocide (II) mis en oeuvre dans le cadre de l'invention peut être par exemple, une formulation comprenant un précurseur de chlore actif tel qu'une chloramine ainsi que des auxiliaires antiseptiques (III), un activateur séquestrant et des adjuvants. Le calbénium de composition suivante est un exemple de ces formulations :

10 - EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétraacétique)

ou l'un de ses analogues  $100 \pm 50$  parties en poids

- Tosylchloramide sodique ou l'un de ses analogues  $2 \pm 1$  partie en poids

- Chlorure de benzalkonium ou l'un de ses analogues  $12 \pm 6$  parties en poids

- Aspartam et tout édulcorant synthétique

15 ou héli-synthétique  $8 \pm 4$  parties en poids

- Menthe ou tout arôme  $10 \pm 5$  parties en poids

- Allantoïne ou l'un de ses analogues  $6 \pm 3$  parties en poids

- Sorbitol ou l'un de ses analogues  $132 \pm 66$  parties en poids

formulation pour une dose de 2,5 g nécessaire pour un litre d'eau.

20 La présente invention concerne également un procédé de préparation du système ou du matériau tel que décrit ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à mélanger les composés du POS (I), l'agent biocide (II) et éventuellement l'auxiliaire antiseptique (III) avantageusement complété par l'activateur-séquestrant, et éventuellement les adjuvants tels que mentionnés ci-dessus.

25 Ce mélange s'effectue de manière traditionnelle par les moyens techniques appropriés et connus de l'homme du métier.

Selon une proposition avantageuse évoquée ci-dessus, il est préférable d'introduire l'agent biocide II sous forme d'une solution alcoolique.

30 La présente invention a également pour objet l'utilisation du système ou du matériau, tel que décrit ci-dessus, pour la prise d'empreintes dentaires, cette utilisation étant caractérisée en ce qu'elle consiste essentiellement à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère silicone s'initie, de préférence, par mélange des composants A et B, à

prendre l'empreinte dentaire et à laisser se poursuivre la réticulation jusqu'à ce que l'élastomère ait suffisamment réticulé et soit suffisamment dur.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui décrivent la préparation du système élastomère silicone biocide selon l'invention ainsi que son évaluation en termes de propriétés mécaniques et de propriétés antiseptiques.

## EXEMPLES

### EXEMPLES 1 A 3 ET ESSAIS 1 A 3

- 10 I - Dans les exemples 1 à 3 on prépare les bicomposants réticulant par des réactions de polyaddition, conduisant à des produits pâteux de première empreinte (bicomposants dits de type I).

#### 1. Liste des matières premières utilisées :

15 **1.1 - Partie A du bicomposant**

- POS ( $I_1$ ) : Huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités des chaînes par un motif  $(CH_3)_2 ViSiO_{0,5}$  de viscosité 100 000 mPa.s et contenant environ 0,0024 fonction vinyle (Vi) dans 100 g d'huile, soit environ 0,065% en poids de fonction Vi;
- 20 - POS ( $I_{a1}$ ) : Huile de même nature que POS ( $I_1$ ) mais ayant une viscosité de 600 mPa.s, contenant environ 0,014 fonction Vi dans 100 g d'huile, soit environ 0,38% en poids de fonction Vi;
- POS ( $I_{a2}$ ) : ralentisseur de la réaction de polyaddition consistant dans du divinyltétraméthylidisiloxane;
- 25 **Additifs fonctionnels ( $I_d$ )**
  - Charge 1 : silicate d'aluminium et de sodium, commercialisé sous la dénomination SIPERNAT 44;
  - Charge 2 : alumine hydratée, commercialisée sous la dénomination ALLUMINA M 15/B;
  - 30 - Charge 3 : matière siliceuse à base de terres diatomées, commercialisée sous la dénomination DICALITE WHITE FILLER;
  - Ingrédient 1 : huile de vaseline;

- *Ingrédient 2* : paraffine, commercialisée sous la dénomination PARAFFINE RAFF. LASTRE 52/5;
- Catalyseur ( $I_c$ ): platine zéro complexé par du divinyltétraméthylsiloxane : on engage une solution dans le divinyltétraméthylsiloxane d'un complexe de platine à environ 11% en poids de platine zéro ligandé par du divinyltétraméthylsiloxane; les quantités de ce catalyseur sont exprimées en parties en poids de solution mise en oeuvre.

### 1.2. - Partie B du bicomposant :

- 10 - POS ( $I_2$ ) : cf. partie A;
- POS ( $I_{a1}$ ) : cf. partie A;
- POS ( $I_b$ ) : gomme poly(diméthyl)(méthylvinyl)siloxane bloquée à chacune des extrémités des chaînes par un motif  $(CH_3)_2ViSiO_{0,5}$  ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 540 000 g/mole, contenant environ 0,00185 fonction Vi dans 100 g de gomme, soit environ 0,05% en poids de fonction Vi;
- 15 - POS ( $I_{b1}$ ) : huile poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane bloquée à chacune des extrémités des chaînes par un motif  $(CH_3)_2HiSiO_{0,5}$ , ayant une viscosité de 30 mPa.s. et contenant environ 0,25 fonction H dans 100 g d'huile, soit environ 0,25% en poids de H;

#### *Additifs fonctionnels ( $I_d$ )*

- Charge 1 : cf. partie A;
- Charge 2 : cf. partie A;
- Charge 3 : cf. partie A;
- 25 - *Ingrédient 1* : cf. partie A;
- *Ingrédient 2* : cf. partie A;
- Bactéricide (II): solution à 80% en poids de calbénium (80 parties) dans l'alcool éthylique à 96° (20 parties).

**2. Constitution des parties A et B des bicomposants I testés :**

	<u>Partie A</u>	<u>Partie B</u>			
POS (I <sub>a</sub> )	14,45 *	11,4			
POS II (I <sub>a1</sub> )	7,40	4,6			
POS III (I <sub>a2</sub> )	0,035	-			
POS IV (I <sub>b</sub> )	-	4,8			
POS V (I <sub>b1</sub> )	-	2,45			
<i>Additifs fonctionnels (I<sub>d</sub>)</i>					
Charge 1	40,0	31,2			
Charge 2	21,0	29,6			
Charge 3	10,0	8,25			
Ingrédient 1	6,5	7,0			
Ingrédient 2	0,6	0,7			
Catalyseur (I <sub>c</sub> )	0,015	-			
Bactéricide (II)	-	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	
		0,25	0,75	1,25	

(\* : parties en poids)

**3. Préparation des compositions****3.1 - Partie A :**

- 5 (1) Dans un mélangeur planétaire, on introduit à 23°C les constituants suivants : POS ( $I_a$ ), POS ( $I_{a1}$ ), charge 1 et charge 2; l'ensemble est homogénéisé par agitation à 20 tours/min pendant 1 heure.
- (2) L'agitation est ensuite arrêtée et on ajoute alors la charge 3 : nouvelle homogénéisation à 20 tours/min pendant 1 heure.
- 10 (3) L'agitation est ensuite arrêtée et on ajoute alors les ingrédients 1 et 2 : nouvelle homogénéisation à 20 tours/min pendant 1 heure.
- (4) L'agitation est ensuite arrêtée et on ajoute alors le catalyseur et le POS ( $I_{a2}$ ) : nouvelle homogénéisation à 20 tours/min pendant 30 minutes.
- (5) Puis, sans arrêter l'agitation, on procède au dégazage de la masse en opérant à 23°C,
- 15 sous une pression réduite de  $226.10^2$  Pa, pendant 20 minutes.

### 3.2 - Partie B :

Dans le mélangeur précédé, on réalise les étapes suivantes :

(1) Introduction des POS ( $I_a$ ), POS ( $I_{a1}$ ), POS ( $I_b$ ), charge 1 et charge 2 et homogénéisation à 23°C, sous une agitation de 20 trs/min, pendant 1 heure;

5 (2) Arrêt agitation et ajout de la charge 3 : homogénéisation 3 heures à 20 trs/min;

(3) Arrêt agitation et ajout des ingrédients 1 et 2 : homogénéisation 1 heure à 20 trs/min;

(4) : Arrêt agitation et ajout du bactéricide en quantité voulue et du POS ( $I_{b1}$ ): homogénéisation 30 minutes à 20 trs/min;

(5) : Dégazage comme indiqué ci-avant pour la partie A;

10

### 3.3. Bicomposants A + B de type I :

La composition RTV dentaire est obtenue par mélange, à température ambiante (23°C), de 50 parties en poids de la partie A et de 50 parties en poids de la partie B. La réticulation de chaque composition bicomposante s'effectue à température ambiante après réalisation du mélange.

15

II - Des essais comparatifs (essais 1 à 3) ont été réalisés mettant en oeuvre des bicomposants de nature semblable, mais dans lesquels le bactéricide consiste dans du chlorure de benzalkonium (bicomposants dits de type II).

20

#### 1. Liste des matières premières utilisées :

##### 1.1. Partie A :

- POS ( $I_a$ ), POS ( $I_{a1}$ ), POS ( $I_{a2}$ ) et charge 1 : cf. partie A, dans § I.1.1;

- Charge 2 : alumine hydratée, commercialisée sous la dénomination ALLUMINE  
25 ALCOA M 10;

- Charge 3 : matière siliceuse à base de terres diatomées, commercialisée sous la dénomination CELITE SUPER FLOS;

- Ingrédients 1 et 2 et catalyseur : cf. partie A, dans § I-1.1.

30

##### 1.2. Partie B :

- POS ( $I_a$ ), POS ( $I_{a1}$ ), POS ( $I_b$ ), POS ( $I_{b1}$ ) et charge 1 : cf. partie B, dans § I-1.2.;

- Charges 2 et 3 : cf. partie A, dans § II-1.1.;

- Ingrédients 1 et 2 : cf. partie B, dans § I-1.2.;



- Bactéricide (II): solution à 50% en poids de chlorure de benzalkonium (50 parties) dans l'alcool éthylique à 96° (50 parties)

## 2. Constitution des parties A et B des bicomposants II testés :

	<u>Partie A</u>	<u>Partie B</u>		
POS (I <sub>a</sub> )	14,45 *	11,3		
POS (I <sub>a1</sub> )	7,40	4,0		
POS (I <sub>a2</sub> )	0,035	-		
POS (I <sub>b</sub> )	-	4,8		
POS (I <sub>b1</sub> )	-	3,1		
<i>Additifs fonctionnels (I<sub>d</sub>)</i>				
Charge 1	40,0	30,8		
Charge 2	21,0	28,8		
Charge 3	10,0	8,9		
Ingrédient 1	6,5	7,0		
Ingrédient 2	0,6	0,7		
Catalyseur(I <sub>c</sub> )	0,015	-		
Bactéricide (II)	-	Essai 1	Essai 2	Essai 3
		0,5	1,0	2,0

(\* : parties en poids)

5

## 3. Préparations des compositions :

### 3.1 Partie A :

On procède comme ci-avant dans le § I-3.1..

### 10 3.2. Partie B :

On procède comme indiqué ci-avant dans le § I-3.2., mais avec les légères modifications suivantes :

- étape (1) à (5) : agitation à 50 tours/min;
- étape (3) : ajout des ingrédients 1 et 2 et du bactéricide;
- 15 • étape (4) : ajout du seul POS V et homogénéisation 1 heure.

**3.3.Bicomposants A + B de type II :**

La réticulation des bicomposant s'effectue, comme indiqué ci-avant dans le § I-3.3., à température ambiante après mélange des 2 parties A et B dans un rapport 50/50 en poids.

**5 III - Résultats**

Ils sont rassemblés dans le tableau 1 suivant. Ce tableau indique les teneurs en agent bactéricide qui ont été introduites selon la technique décrite précédemment, ainsi que les temps de travail et temps de prise des produits obtenus. Le temps de travail correspond au temps pendant lequel le mélange des 2 parties A et B conserve un comportement fluide; 10 au-delà, le matériau acquiert les caractéristiques d'un élastomère. Le temps de prise correspond au temps nécessaire pour que l'empreinte dentaire devienne manipulable.

15

20

25

30

Tableau 1

Type bicomposant	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3
	I	I	I	II	II	II
Bactéricide						
<ul style="list-style-type: none"> <li>• nature :</li> <li>• % en poids dans A + b</li> </ul>	Calbénium 0,1	calbénium 0,3	calbénium 0,5	chlorure de benzalkonium 0,125	chlorure de benzalkonium 0,25	chlorure de benzalkonium 0,5
Propriétés initiales mesurées après préparation des parties A et B et leurs mélanges :						
<ul style="list-style-type: none"> <li>• temps de travail :</li> <li>• temps de prise</li> </ul>	1 min 50 s 2 min 20 s	1 min 50 s 2 min 30 s	2 min 2 min 50 s	2 min 5 min	2 min 15 s 6 min	2 min 30 s 6 min 30 s
Propriétés mesurées après stockage des parties A et B séparées x jours à 23°C :	$\bar{x} = 180$	$\bar{x} = 180$	$\bar{x} = 180$			$\bar{x} = 30$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• temps de travail :</li> <li>• temps de prise :</li> </ul>	2 min 2 min 30 s	2 min 50 s 2 min 50 s	2 min 10 s 3 min			>10 min

**EXEMPLES 4 A 6 ET ESSAIS 4 A 6 :**

I - Dans les exemples 4 à 6, on prépare des bicomposants réticulant par des réactions de polyaddition, conduisant à des produits fluides de deuxième empreinte (bicomposants dits de type III).

5

**1. Liste des matières premières utilisées :****1.1 - Partie A :**

- POS ( $I_a$ ) et ( $I_{a1}$ ) : cf. partie A, exemples 1-3, § I-1.1.;

***Additifs fonctionnels ( $I_d$ )***

- 10 - *Charge 4* : silice de combustion, commercialisée sous la dénomination AEROSIL 200, traitée avec de l'hexaméthylsilazane;
- *Charge 5* : quartz broyé de diamètre particulaire moyen de 10  $\mu\text{m}$ , commercialisé sous la dénomination SICRON SA 600;
- *Charge 6* :  $\text{TiO}_2$ ;
- 15 - *Ingrédient 3* : alcool gras en  $\text{C}_8\text{-C}_{10}$  polyoxyéthylé et propylé, commercialisé sous la dénomination SOPROFOR BO 327;
- Catalyseur ( $I_c$ ): cf. partie A, exemples 1-3, § I-1.1.

**1.2. - Partie B:**

- 20 - POS ( $I_a$ ) et ( $I_{a1}$ ): cf. partie A, juste ci-avant;
- POS ( $I_{b1}$ ): cf. partie B, exemple 1-3, § I-1.2.;
- Additifs fonctionnels ( $I_d$ )***
- *Charges 4, 5 et 6* : cf. partie A, juste ci-avant;
- *Ingrédient 3* : cf. partie A, juste ci-avant;
- 25 - *Bactéricide* : solution à 80% en poids de calbénium (80 parties) dans l'alcool éthylique à 96° (20 parties).

## 2. Constitution des parties A et B des bicomposants III testés :

	<u>Partie A</u>	<u>Partie B</u>			
POS (I <sub>a</sub> )	2,0 *	6,0			
POS (I <sub>a1</sub> )	52,0	42,3			
POS (I <sub>b1</sub> )	-	8,0			
<i>Additifs fonctionnels (I<sub>d</sub>)</i>					
Charge 4	12,0	12,0			
Charge 5	34,5	35,0			
Charge 6	0,6	0,5			
Ingrédient 3	0,3	0,3			
Catalyseur (I <sub>c</sub> )	0,01	-			
Bactéricide (II)	-		Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
			0,25	0,75	1,25

(\* : parties en poids)

## 3. Préparation des compositions

### 5 3.1 - Partie A :

- (1) Dans un premier temps, on prépare un mélange de base (en abréviation : MB) par malaxage à température ambiante (23°C) de 24 parties en poids de charge 4 et de 56 parties en poids de POS (II).
- (2) Pour la préparation de la partie A, on mélange dans un disperseur à turbine
  - 10 40 parties du MB avec le POS I, le reliquat de POS (II) (24 parties), les charges 5 et 6 et l'ingrédient 3 : on opère à 23°C, sous une agitation de 450 trs/min, pendant 2 heures.
- (3) L'agitation est ensuite arrêtée puis on vérifie que la température de la masse est
  - 15 ≤ à 70°C avant d'ajouter le catalyseur : homogénéisation 10 minutes à 450 trs/min, puis dégazage de la masse en opérant sous une pression réduite de 266.10<sup>2</sup> Pa pendant 10 minutes.

**3.2 - Partie B :**

(1) On mélange 40 parties du reste MB avec le POS ( $I_a$ ), le reliquat de POS ( $I_a$ ), le reliquat de POS ( $I_{a1}$ ) (14,3 parties), les charges 5 et 6 et l'ingrédient 3 : ensuite, homogénéisation 1 heure à 450 trs/min.

5 (2) L'agitation est ensuite arrêtée et on ajoute alors le POS ( $I_{b1}$ ) : on reprend alors homogénéisation 10 minutes à 450 trs/min.

(3) : Nouvel arrêt de l'agitation et, après avoir vérifié que la température de la masse est  $\leq$  à 70°C, on ajoute le bactéricide : ensuite, homogénéisation 10 minutes à 450 trs/min; puis dégazage comme indiqué ci-avant, en fin de la partie A.

10

**3.3. Bicomposants A + B de type III :**

La réticulation des bicomposants s'effectue là aussi à température ambiante (23°C) après mélange des 2 parties A et B dans un rapport 50/50 en poids.

15 II - Des essais comparatifs (essais 4 à 6) ont été réalisés mettant en oeuvre des bicomposants de nature semblable, mais dans lesquels le bactéricide consiste dans du chlorure de benzalkonium (bicomposants dits de type VI).

**1. Liste des matières premières utilisées :****20 1.1. Partie A :**

- POS ( $I_a$ ) et ( $I_{a1}$ ): cf. partie A, exemples 4-6, § I-1.1.;

- POS ( $I_{a2}$ ): cf. partie A, exemples 1-3, § I-1.1.;

**Additifs fonctionnels ( $I_d$ )**

- Charges 4, 5 et 6 : cf. partie A, exemples 4-6, § I-1.1.;

25 - Charge 7 : silice de combustion, commercialisée sous la dénomination AEROSIL 200 traitée avec de l'octaméthylcyclotétrasiloxane;

- Ingrédient 3 et catalyseur ( $I_c$ ): cf. partie A, exemples 4-6, § I-1.1.

30

**1.2. Partie B :**

- POS (I<sub>a</sub>) et (I<sub>b2</sub>) + charges 4 et 5 + ingrédient 3 : cf. partie B, exemples 4-6,  
§ I-1.2.;

- 5 - Bactéricide : solution à 50% en poids de chlorure de benzalkonium (50 parties)  
dans l'alcool éthylique à 96° (50 parties)

**2. Constitution des parties A et B des bicomposants IV testés :**

	<u>Partie A</u>	<u>Partie B</u>			
POS (I <sub>a</sub> )	2,0*	-			
POS (I <sub>a1</sub> )	49,46	40,7			
POS (I <sub>a2</sub> )	0,03	-			
POS (I <sub>b2</sub> )	-	11,0			
<i>Additifs fonctionnels (I<sub>d</sub>)</i>					
Charge 4	12,4	14,6			
Charge 5	34,5	34,0			
Charge 6	0,5	-			
Charge 7	1,0	-			
Ingrédient 3	0,1	0,3			
Catalyseur (I <sub>c</sub> )	0,01	-			
Bactéricide (II)	-		Essai 5	Essai 6	Essai 7
			0,5	1,0	2,0

(\* : parties en poids)

10

**3. Préparation des compositions :****3.2. Partie A :**

On procède comme indiqué ci-avant dans le § I-3.1. des exemples 4 à 6, mais avec les modifications suivantes :

- 15    étape (1) :    le MB est préparé par malaxage de 27 parties en poids de charge 4  
et de 63 parties en poids de POS (I<sub>a1</sub>);

- étape (2) : on mélange 41,3 parties du MB avec le POS ( $I_a$ ), le reliquat de POS ( $I_{a1}$ ) (20,55 parties), les charges 5, 6 et 7 et l'ingrédient 3;
- étape (3) : on ajoute le catalyseur et le POS ( $I_{a2}$ ).

### 5 **3.2. Partie B**

On procède comme indiqué ci-avant dans le § I-3.2. des exemples 4 à 6, mais avec les modifications suivantes :

- étape (1) : on mélange 48,7 parties du reste du MB avec le reliquat de POS ( $I_{a1}$ ) (6,61 parties);
- 10 étape (2) : on lui ajoute la charge 5 à la place du POS ( $I_{b1}$ ) et on homogénéise pendant 2 heures;
- étape (3) : on ajoute cette fois, à côté du bactéricide, le POS ( $I_{b1}$ ) et l'ingrédient 3, et on homogénéise pendant 1 heure 30 minutes.

### 15 **3.2. Bicomposants A + B du type IV**

La réticulation des bicomposants s'effectue là encore à température ambiante (23°C) après mélange des 2 parties A et B dans un rapport 50/50 en poids.

### **III - Résultats**

- 20 Ils sont rassemblés dans le tableau 2 suivant.



Tableau 2

Type bicomposant	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Bactéricide	III	III	III	IV	IV	IV
<ul style="list-style-type: none"> <li>• nature :</li> <li>• % en poids dans A + B</li> </ul>	calbénium 0,1	calbénium 0,3	calbénium 0,5	chlorure de benzalkonium 0,125	chlorure de benzalkonium 0,25	chlorure de benzalkonium 0,5
Propriétés initiales mesurées après préparation des parties A et B et leurs mélanges : <ul style="list-style-type: none"> <li>• temps de travail :</li> <li>• temps de prise</li> </ul>	2 min 30 s 5 min 10 s	2 min 40 s 6 min	2 min 50 s 8 min	2 min 5 min	3 min 8 min	4 min >15min
Propriétés mesurées après stockage des parties A et B séparées x jours à 23°C : <ul style="list-style-type: none"> <li>• temps de travail :</li> <li>• temps de prise :</li> </ul>	x = 180  2 min 30 s 5 min 20 s	x = 180  2 min 50 s 6 min 15 s	x = 180  2 min 55 s 8 min. 20 s			x = 30  >30 min

## EXEMPLE 7 - ACTIVITE BACTERICIDE

Les activités bactéricides des systèmes selon les exemples 1 à 6 et selon les essais 1 à 6 ont été évalués de manière suivante.

On réalise des films de 2 mm d'épaisseur et de 2,5 cm de côté, par  
5 réticulation à température ambiante de mélange approprié de parties A et B des systèmes testés.

Les carrés de silicones sont mis à tremper dans une suspension bactérienne de *Staphylococcus aureus* titrant 105 CFU/ml, de façon à ce que les germes soient en contact aussi bien avec la tranche qu'avec la surface des carrés.

10 Après un temps de contact de 30 mn, les films sont retirés et maintenus en condition d'humidité relative (TPS 50), et ceci jusqu'à la mise en culture, soit après 6 h, 24 h, 3 jours et une semaine, et à température du laboratoire.

La culture se fera par inclusion en gélose et en milieu Trypticas-soja à 37 ± 1°C pendant 24 à 48 heures

15 Avant l'incubation, les géloses sontensemencées avec une culture de *Staphylococcus aureus* (8.10<sup>4</sup> CFU) , cette souche ayant été choisie comme germe représentatif du milieu buccal.

On utilise des témoins exempts de biocides élastomères silicones de même type que des systèmes selon les exemples 1 à 6.

## 20 Résultats

	Témoin	Systèmes silicones biocide ex. 1 à 6
Culture après 6 h de contact	Nombreuses colonies (environ 300 CFU/boîte)	Quelques colonies subsistent (environ 30 CFU/boîte)
Culture après 24 h de contact	Pousse sur les silicones (environ 100 CFU /boîte)	Tout négatif
Culture après 3 jours de contact	Pousse sur les silicones (environ 36 CFU /boîte)	Tout négatif
Culture après 7 jours de contact		Tout négatif

**REVENDICATIONS**

1. Système élastomère silicone, utilisable notamment par la prise d'empreintes, notamment, dentaires ayant des propriétés biocides et caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement :

5 I - au moins une composition polyorganosiloxane (POS) réticulable ou réticulée sous forme d'élastomère, et comportant éventuellement au moins un catalyseur de réticulation,

II - et au moins un agent biocide choisi parmi les précurseurs de chlore actif, de préférence parmi les composés N-chlorés et plus  
10 préférentiellement encore parmi les N-chloramines;

à l'exclusion des matériaux à base de silicone, notamment pour empreintes dentaires, comportant un agent antiseptique hydrophobe incorporé dans la masse du silicone et relarguable progressivement jusqu'à la surface de l'empreinte, cet agent antiseptique étant, en particulier, constitué par de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique, du  
15 chlorure de benzalkonium et du tosylchloramide sodique ou l'un de ses analogues; et avec la condition selon laquelle dans le cas où la composition (I) comprend des POS  $\omega$ -di(hydroxy)-réticulables par polycondensation, alors la concentration  $C_{II}$  en agent biocide, exprimée en % poids par rapport à la masse totale (I + II) est :

$$C_{II} < 1$$

20 de préférence  $C_{II} \leq 0,8$

et plus préférentiellement encore  $0,001 \leq C_{II} \leq 0,5$ .

2. Système selon la revendication 1, caractérise en ce que la composition des POS (I) comporte des POS réticulables par polyaddition et en ce que la concentration  $C_{II}$  en agent biocide, exprimée en % poids par rapport à la masse  
25 totale (I + II) est :

$$C_{II} \leq 1$$

de préférence  $C_{II} \leq 0,8$

et plus préférentiellement encore  $0,001 \leq C_{II} \leq 0,5$

3. Système selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la  
30 composition POS (I) est, de préférence, une composition de silicone polyaddition

durcissable en un élastomère par des réactions d'hydrosilylation, caractérisée en ce qu'elle comporte :

(I<sub>a</sub>) - au moins une huile diorganopolysiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényle, de préférence vinyle, liés au silicium,

5 (I<sub>b</sub>) - au moins une huile diorganopolysiloxane présentant par molécule au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium,

(I<sub>c</sub>) - une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur qui est en général un composé d'un métal du groupe du platine.

4. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une  
10 composition diorganopolysiloxane durcissable en un élastomère de silicone par des réactions de polycondensation comportant :

(I<sub>a'</sub>) - au moins une huile diorganopolysiloxane portant à chaque extrémité de la chaîne au moins deux groupes condensables ou hydrolysables, ou un seul groupe hydroxy,

15 (I<sub>b'</sub>) - un silane comportant au moins trois groupes condensables ou hydrolysables, et/ou un produit provenant de l'hydrolyse partielle de ce silane, quand (A) est une huile à extrémités hydroxy,

(I<sub>c'</sub>) - un catalyseur de polycondensation.

5. Système selon l'une quelconques des revendications 1 à 4,  
20 caractérisé en ce que la composition POS (I), qu'elle soit de type polyaddition ou de type polycondensation, comprend en outre un ou plusieurs additifs fonctionnels (I<sub>d</sub>) choisis dans le groupe comprenant :

- les inhibiteurs de la réaction de réticulation par polyaddition, de préférence les inhibiteurs du catalyseur au platine;
- 25 - les charges renforçantes et/ou semi-renforçantes et/ou de bourrage,
- les agents plastifiants,
- et leurs mélanges.

6. Système selon l'une quelconques des revendications 1 à 5,  
caractérisé en ce que la composition POS (I) est une composition bi-composante A-  
30 B, précurseur de l'élastomère réticulé à température ambiante ou à la chaleur, par mélange de composants A et B, isolément non durcissables.

7. Système selon l'une quelconques des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent biocide II est choisi dans le groupe de précurseur de chlore actif comprenant :

- la chloramine B (sodium-N-chlorobenzène sulfonamide),
- 5 - la chloroamine T (sodium N-chloro-p-toluène sulfonamide),
- la dichloroamine T (N,N-dichloro-p-toluène sulfonamide),
- la N-trichlorométhylmercapto-4-cyclohexène-1,2-dicarboxylamide),
- l'halazone (acide benzoïque p-n-dichlorosulfonamide)
- la N-chlorosuccinide
- 10 - la trichloromélaïne
- la chloroazodine  $\left( \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \text{NCl} \quad \text{NCl} \end{array} \right)$
- les dérivés N-chloro des acides cyanuriques, de préférence l'acide trichloroisocyanurique et/ou le sodium dichloroisocyanurique dihydrate,
- 15 - les N-chlorohydantoïnes, de préférence la 1-bromo-3-chloro-5,5'-diméthylhdantoïne, ou la 1,3-dichloro-5,5'idiméthylhydantoïne,
- et leurs mélanges.

8. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est obtenu par mélange de la composition POS (I) avec l'agent biocide (II) sous forme de suspension ou de solution, de préférence alcoolique.

9. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent biocide (II) est associé à au moins un auxiliaire antiseptique (III) différent des antiseptiques fonctionnant par libération de chlore et de préférence choisi dans le groupe des formulations tensioactives comportant un ou plusieurs ammoniums quaternaires et éventuellement au moins un activateur-séquestrant, de préférence

25 sélectionné parmi les complexants d'ions métalliques.

10. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'agent biocide (II) est exempt d'activité inhibitrice sur la réticulation de la composition POS (I).

11. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que

- la composition POS (I) comprend :

5 - (I<sub>a</sub>) : au moins une huile diorganopolysiloxane bloquée à chaque extrémité de sa chaîne par un motif vinyl-diorganosiloxy dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, au moins 60% molaire de ces radicaux étant des radicaux méthyle, de viscosité 100 à 500 000, de préférence de 1 000 à 200 000 mPa.s à 25°C;

10 - (I<sub>b</sub>) : au moins un organohydrogénopolysiloxane choisi parmi les homopolymères et copolymères liquides linéaires ou en réseau présentant par molécule au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle et 60% au moins de ces radicaux étant des radicaux méthyle, le produit (I<sub>b</sub>) étant utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydruure sur les groupes vinyle soit compris entre 1,1 et 4;

15 - (I<sub>c</sub>) : une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine.

20 • - (I<sub>d</sub>) : un ou plusieurs additifs fonctionnels choisis de préférence dans le groupe comprenant les silices, les alumines, les silicates, les disiloxanes vinyliques, les huiles de vaseline, les paraffines et leurs mélanges.

25 • l'agent biocide (II) comporte une chloramine de préférence la tosylchloramide sodique ou l'un de ses analogues chlorés,

• l'agent biocide (II) est éventuellement associé à un auxiliaire antiseptique (III), de préférence le chlorure de benzalkonium, avantageusement complété par un activateur-séquestrant, de préférence de l'EDTA.

12. Matériau pour la prise en charge d'empreinte, notamment dentaire, caractérisé en ce qu'il comprend un système selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

5 13. Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comporte des adjuvants sélectionnés parmi les édulcorants, de préférence parmi les édulcorants de synthèse, et/ou parmi les arômes, et/ou parmi les colorants et/ou parmi les anti-inflammatoires, et/ou parmi les produits isotoniques, de préférence les saccharides, et plus préférentiellement encore les saccharides hydrogénés, le sorbitol étant tout spécialement retenu, et leurs mélanges.

10 14. Procédé de préparation du système selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et/ou du matériau selon la revendication 12 ou la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à mélanger les composés du POS (I), l'agent biocide (I) et éventuellement l'auxiliaire (III) avantageusement complété par l'activateur-séquestrant, et éventuellement les adjuvants tels que définis dans la  
15 revendication 13.

15 15. Utilisation du système selon l'une des revendications 1 à 11 et/ou du matériau selon la revendication 12 ou la revendication 13, pour la prise d'empreinte, notamment dentaire, caractérisée en ce qu'elle consiste essentiellement à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère silicone s'initie, de préférence par mélange des  
20 composants A et B, à prendre l'empreinte dentaire et à laisser se poursuivre la réticulation jusqu'à ce que l'élastomère ait suffisamment réticulé et soit suffisamment dur.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01885

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/10 C08L83/04 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 750 598 A (G C DENTAL IND CORP) 9 January 1998 (1998-01-09)	
A	EP 0 493 186 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 July 1992 (1992-07-01) cited in the application	
A	FR 2 707 660 A (RHONE POULENC CHIMIE) 20 January 1995 (1995-01-20) cited in the application	
A	EP 0 265 776 A (DENTSPLY GMBH) 4 May 1988 (1988-05-04)	
A	EP 0 361 301 A (MERZ & CO GMBH & CO) 4 April 1990 (1990-04-04) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 1999

Date of mailing of the international search report

27/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC/FR 99/01885

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2750598 A	09-01-1998	AU 2755197 A CA 2207857 A DE 19728271 A GB 2314849 A JP 10072307 A SE 508705 C SE 9702435 A SG 50849 A US 5907002 A	15-01-1998 03-01-1998 08-01-1998 14-01-1998 17-03-1998 26-10-1998 04-01-1998 20-07-1998 25-05-1999
EP 0493186 A	01-07-1992	FR 2671091 A CA 2058542 A JP 4304265 A JP 7081076 B	03-07-1992 28-06-1992 27-10-1992 30-08-1995
FR 2707660 A	20-01-1995	NONE	
EP 0265776 A	04-05-1988	AT 71515 T AU 8005887 A CA 1302659 A DE 3776074 A DK 554287 A FI 874660 A JP 2103025 C JP 8013732 B JP 63112505 A PT 85980 A,B US 4836853 A ZA 8706311 A	15-02-1992 28-04-1988 09-06-1992 27-02-1992 25-04-1988 25-04-1988 22-10-1996 14-02-1996 17-05-1988 01-11-1987 06-06-1989 29-02-1988
EP 0361301 A	04-04-1990	DE 3832161 A AT 86072 T ES 2053900 T	29-03-1990 15-03-1993 01-08-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PC1/FR 99/01885

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K6/10 C08L83/04 C08K5/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 750 598 A (G C DENTAL IND CORP) 9 janvier 1998 (1998-01-09)	
A	EP 0 493 186 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 juillet 1992 (1992-07-01) cité dans la demande	
A	FR 2 707 660 A (RHONE POULENC CHIMIE) 20 janvier 1995 (1995-01-20) cité dans la demande	
A	EP 0 265 776 A (DENTSPLY GMBH) 4 mai 1988 (1988-05-04)	
A	EP 0 361 301 A (MERZ & CO GMBH & CO) 4 avril 1990 (1990-04-04) cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2.  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Numéro de l'acte international No

PCT/FR 99/01885

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2750598 A	09-01-1998	AU 2755197 A	15-01-1998
		CA 2207857 A	03-01-1998
		DE 19728271 A	08-01-1998
		GB 2314849 A	14-01-1998
		JP 10072307 A	17-03-1998
		SE 508705 C	26-10-1998
		SE 9702435 A	04-01-1998
		SG 50849 A	20-07-1998
		US 5907002 A	25-05-1999
EP 0493186 A	01-07-1992	FR 2671091 A	03-07-1992
		CA 2058542 A	28-06-1992
		JP 4304265 A	27-10-1992
		JP 7081076 B	30-08-1995
FR 2707660 A	20-01-1995	AUCUN	
EP 0265776 A	04-05-1988	AT 71515 T	15-02-1992
		AU 8005887 A	28-04-1988
		CA 1302659 A	09-06-1992
		DE 3776074 A	27-02-1992
		DK 554287 A	25-04-1988
		FI 874660 A	25-04-1988
		JP 2103025 C	22-10-1996
		JP 8013732 B	14-02-1996
		JP 63112505 A	17-05-1988
		PT 85980 A, B	01-11-1987
		US 4836853 A	06-06-1989
		ZA 8706311 A	29-02-1988
EP 0361301 A	04-04-1990	DE 3832161 A	29-03-1990
		AT 86072 T	15-03-1993
		ES 2053900 T	01-08-1994

